PHYSIKALISCH-CHEMISCHE STUDIEN ÜBER PALMITATLÖSUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VON

PAUL SCHIFF

AUS AACHEN

TAG DER PROMOTION: 5. AUGUST 1914

Referenten:
Professor Dr. NERNST
Professor Dr. BECKMANN

DRESDEN 1914
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

Meiner lieben Mutter

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin begonnen, im photochemischen Laboratorium beendet.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Kurt Arndt

auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, sowie

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Miethe

für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

Geschichtliches . . . . . 9—12

Experimenteller Teil.

A. Leitfähigkeitsmessungen . . . . . 12—26

I. Die Apparate 12

II. Die Ausführung der Messungen . . . . . 12—13

III. Die Ergebnisse der Messungen

a) Natriumpalmitatlösungen . . . . . 13—20

b) Kaliumpalmitatlösungen . . . . . 21—26

B. Messungen der inneren Reibung . . . . . 27—32

I. Die Apparate 27

II. Die Ergebnisse der Messungen

a) Die Dichte der Palmitatlösungen 27

b) Die Viskosität der Palmitatlösungen . . . . . 28—32

Besprechung der Ergebnisse . . . . . 32—35

Zusammenfassung 36

Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten über Seifenlösungen . . . 37

Einleitung.

Die wässerigen Lösungen der Seifen sind in den 90 Jahren seit Chevreul's berühmten Arbeiten[1]) wiederholt untersucht worden, ohne daß bisher die hier herrschenden verwickelten physikalisch-chemischen Verhältnisse genügend aufgeklärt worden wären. In der vorliegenden Abhandlung versuche ich zur Lösung dieses Problems beizutragen, indem ich die Leitfähigkeit und die innere Reibung von Natriumpalmitat- und Kaliumpalmitatlösungen innerhalb eines größeren Temperaturbereiches bestimmte.

Geschichtliches.

In physikalisch-chemischer Hinsicht sind die Seifenlösungen von F. Krafft[2]) und seinen Mitarbeitern eingehender studiert worden. Krafft bestimmte mit dem Beckmann'schen Apparat die Siedepunkte der Seifenlösungen. Die nach der Siedepunktsmethode berechneten Molekulargewichte der Natriumseifen zeigten, daß diese höheren Homologen der Fettsäurereihe — im Gegensatz zu den niederen Homologen — nur in verdünnter Lösung kleine Molekulargewichte aufweisen. In Lösungen mittlerer Konzentration erreichte der Siedepunkt ein Maximum, in normaler Lösung wurde er 0 oder negativ. Dagegen hatte eine alkoholische Lösung eine dem einfachen Molekulargewicht entsprechende normale Siedepunktserhöhung. Daraus schloß Krafft, daß die Seifen in konzentrierter wässeriger Lösung echte einfache neutrale Kolloide seien. Aber auch die verdünnten Lösungen hielt er für kolloidal, als Ursache ihrer Siedepunktserhöhung sah er das durch Hydrolyse entstandene Alkali an. Ferner wiesen Krafft und seine Schüler[3]) darauf hin, daß die Kristallisationstemperatur der Natriumseifenlösungen vom Schmelzpunkte der betreffenden freien Fettsäure abhängig ist.

---

[1]) Chevreul, Recherches sur les Corps gras d'origine animale (Paris 1823).

[2]) F. Krafft, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 1747, 1755 (1894); **28**, 2566, 2573 (1895); **29**, 1328, 1334 (1896); **32**, 1584, 1594 (1899).

[3]) F. Krafft, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 2571 (vgl. auch L. Hoeren, Diss. [Heidelberg 1898]).

Dieses „Kristallisationsgesetz der Seifen“ wurde von Krafft folgendermaßen ausgesprochen: „Stets liegt die Kristallisationstemperatur der Seifen unterhalb des Schmelzpunktes der freien Säure und nimmt die Differenz beider Temperaturen beim Hinabsteigen in der homologen Reihe zu.“

Die amerikanischen Forscher Kahlenberg und Schreiner[1]) bestimmten die elektrische Leitfähigkeit von Natriumoleat-, Kaliumstearat- und Kaliumpalmitatlösungen bei 25°. Die Konzentrationen überschritten für Kaliumoleat ein Viertel, für Kaliumstearat ein Sechstel, für Kaliumpalmitat ein Sechzehntel Normalität nicht, da stärker konzentrierte Lösungen bei dieser Temperatur ausgelatinierten. Die Leitfähigkeit einer 1/4 normalen Kaliumstearatlösung wurde zwischen 40° und 80° gemessen. Aus der hohen, mit der Temperatur steigenden Molarleitfähigkeit der Lösungen schlossen sie, daß die Seifenlösungen nicht kolloid seien. Bei der Nachprüfung von Krafft's Siedepunktsbestimmungen fanden Kahlenberg und Schreiner, daß eine 30prozentige Natriumstearatlösung, wenn man sie statt über freier Flamme im Paraffinbade erhitzt, 0,191° unter dem Siedepunkt des reinen Wassers siedet. Sie hielten jedoch dieses Sieden für „Pseudosieden“, da kein Dampf entbunden wurde; den Grund für dieses merkwürdige Verhalten sahen sie darin, daß die Seifen zur Blasenbildung neigen und eine starke Oberflächenspannung haben.

Dieser Ansicht, daß die Seifenlösungen nicht richtig sieden, trat Krafft mit dem Hinweis entgegen, daß ein Zusatz von Natriumchlorid zu einer Natriumpalmitatlösung, die bei der Temperatur des reinen Wassers siedet, den Siedepunkt ebenso erhöht, wie wenn keine Seife zugegen wäre, mithin echtes Sieden stattgefunden haben müsse[2]).

Donnan[3]) hielt zwar die Einwände von Kahlenberg und Schreiner gegen Krafft's Theorie für begründet, stellte jedoch fest, daß die Annahme einer starken Oberflächenspannung der Seifen falsch, vielmehr nach der Raileigh'schen Theorie des Schäumens das Gegenteil der Fall sei.

Smits[4]) sah in den Resultaten von Kahlenberg und Schreiner keine Widerlegung Krafft's. Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen lassen nach seiner Meinung keinen Schluß auf konzentrierte Lösungen zu, deren angeblich gute Leitfähigkeit wahrscheinlich von Verun-

[1]) Kahlenberg und Schreiner, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 559 (1898).
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 1584 (1899).
[3]) Donnan, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 42 (1899).
[4]) Smits, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 608 (1903).

reinigungen stamme. Einen weiteren Beweis für Krafft's Theorie erblickte Smits darin, daß er die Dampfspannung einer normalen Natriumpalmitatlösung bei 80° gleich der des reinen Wassers, diejenige einer 0,5 normalen Lösung um 1,3 mm geringer fand.

Mc. Bain und Taylor[1]) untersuchten Leitfähigkeit, Dampfdruck und Siedepunkte von Natriumpalmitatlösungen. Sie stellten für ihre Messungen ein vollkommen reines Natriumpalmitat dar, dessen Natriumgehalt nur 0,02 Proz. geringer war, als der Theorie entspricht. Durch sehr exakte und unter vielen Vorsichtsmaßregeln ausgeführte Messungen bewiesen sie, daß bei 90° alle Natriumpalmitatlösungen sogar in 40 prozentiger Konzentration den elektrischen Strom — entgegen der Meinung von Smits — vorzüglich leiten. Die Kurve, die den Gang der Leitfähigkeit mit der Verdünnung darstellt, zeigt ein scharfes Maximum bei 1/2 normaler, ein Minimum zwischen 1/5 und 1/10 normaler Lösung, „ein sehr merkwürdiger Verlauf, der bisher kein Analogon unter den wässerigen Lösungen hat". Aus der hohen Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen (etwa halb so hoch wie die Natriumazetatlösung gleicher Normalität) schlossen Mc. Bain und Taylor, daß die Seifen auch in stärkster Lösung keine einfachen Kolloide, sondern Gemische von kolloidalem saurem Natriumpalmitat und Natronlauge usw. sind, und daß „zwischen Elektrolyt, Hydrosol und Koagulum ein völlig reversibles Gleichgewicht besteht". Sehr bemerkenswert ist ihre Feststellung, daß die von Krafft ausgeführten Siedepunktsbestimmungen durch die in den Seifenlösungen eingeschlossenen Luftblasen wertlos sind. Ihre tensimetrischen Bestimmungen, die an luftfreien Seifenlösungen ausgeführt waren, ergaben, daß der Dampfdruck der normalen Lösung unter dem des reinen Wassers liegt und die von Smits gefundene Gleichheit nur durch die in der Seife enthaltene Luft vorgetäuscht wurde.

Wie aus den vorstehend kurz zusammengestellten Resultaten der früheren Forschungen hervorgeht, stehen die Angaben über die Natur der Seifenlösungen vielfach miteinander in Widerspruch. Die Arbeiten enthalten viele bemerkenswerte Einzelheiten, insbesondere sind die Leitfähigkeitsbestimmungen von Mc. Bain und Taylor durch die Genauigkeit, mit der sie ausgeführt wurden, wertvoll. Indessen beziehen sie sich einstweilen doch nur auf Natriumpalmitatlösungen bei einer Temperatur von 90°. Es erschien mir deshalb wichtig, die Messungen über einen größeren Temperaturbereich auszudehnen, um so

[1]) Mc. Bain und Taylor, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 179 (1911).

mehr, als solche Bestimmungen für Palmitatlösungen überhaupt nicht vorzuliegen scheinen, und zum Vergleich auch die Lösungen des Kaliumpalmitats zu untersuchen. Außer der Leitfähigkeit habe ich auch die innere Reibung der Palmitatlösungen gemessen. Durch die hierbei gefundenen Ergebnisse wurden die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen in verschiedener Hinsicht gestützt und erweitert.

Experimenteller Teil.

A. Leitfähigkeitsmessungen.

I. Die Apparate.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der Methode von Fr. Kohlrausch mit Wheatstone'scher Brücke, Induktorium und Telephon ausgeführt. Das Widerstandsgefäß hatte die von Sv. Arrhenius angegebene Form. Das Wasser in dem durchsichtigen Thermostaten wurde, um eine möglichst gleichmäßige Temperatur an allen Punkten zu erzielen, von einem Rührer in Bewegung gehalten, den ein kleiner Elektromotor betrieb. Die Gaszufuhr wurde bei niederen Temperaturen (bis 50°) durch einen Toluol-Thermoregulator geregelt. Bei höheren Temperaturen erwies es sich als praktischer und weniger zeitraubend, die Flamme mit dem Quetschhahn einzustellen, weil die Messungstemperaturen oft gewechselt wurden. Bei einiger Uebung lassen sich auch so Schwankungen von mehr als 0,2° leicht vermeiden. Das Thermometer wurde durch Kontrolle der Fixpunkte geeicht und gestattete bequeme Ablesung bis auf 0,1°. Die Platinelektroden des Widerstandsgefäßes, die beim Arbeiten mit Seifenlösungen leicht verschmieren, wurden täglich mit kochendem Wasser gereinigt, das Widerstandsgefäß nach jeder Versuchsreihe mit Kaliumchloridlösung neu geeicht.

II. Die Ausführung der Messungen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in dem Temperaturbereich zwischen 85° und 25° ausgeführt. Während des Herabgehens von einer Messungstemperatur auf die nächst niedrigere blieb das Widerstandsgefäß im Thermostaten. Abgekühlt wurde durch langsames Zuleiten von kaltem Wasser unter gleichzeitigem Abhebern, so daß das Wasser im Thermostaten immer ungefähr gleich hoch stand. Wenn das Thermometer die gewünschte Temperatur anzeigte, wurde noch 10 Minuten bis zur ersten Ablesung gewartet. Diese wiederholte ich in Zwischenräumen

von 5 Minuten, bis sich die Leitfähigkeit nicht mehr änderte. Es ist wichtig, die Ablesungen längere Zeit hindurch zu wiederholen, da namentlich in der Nähe der Gelatinierungstemperatur die später zu besprechenden Verzögerungserscheinungen auftreten.

a) Natriumpalmitatlösungen.

Das Präparat.

Ich benutzte das reinste Kahlbaum'sche Natriumpalmitat, das, wie die Analyse zeigt, ziemlich erhebliche Mengen Wasser enthält.

Gef. 7,45 Proz. Na,
Ber. 8,27 Proz. Na.

Das Präparat wurde bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und enthielt jetzt

8,01 Proz. Na[1]).

In den folgenden Tabellen bedeutet T die Temperatur, bei der die Messung ausgeführt wurde, W den Widerstand des gefüllten Widerstandsgefäßes in Ohm ($= \frac{R \cdot a}{1000 - a}$, wenn a die Brückenablesung in mm, Λ die spezifische Leitfähigkeit ($= \frac{C}{W}$, wenn C die Kapazität des Widerstandsgefäßes), μ die molare Leitfähigkeit, d. h. die spezifische Leitfähigkeit multipliziert mit derjenigen Anzahl Kubikzentimeter, die 1 g-mol. der Lösung enthalten.

Es wurden verschiedene Vergleichswiderstände im Rheostaten eingeschaltet, die angegebenen Werte für W und K sind stets die Mittelwerte aus drei untereinander sehr wenig abweichenden Messungen. Die meisten Versuche wurden in einer zweiten Lösung derselben Normalität, die getrennt von der ersten hergestellt war, wiederholt. Der angegebene Wert für μ ist dann der Mittelwert aus den in beiden Fällen gefundenen Resultaten.

0,1 normale Natriumpalmitatlösung.

Tabelle I (Kurve 1) zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit in einer 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung absteigend von 85—55°.

---

[1]) Der geringe Ueberschuß an Säure hat keinen Einfluß auf die folgenden Messungen. Ein Präparat herzustellen, dessen Na-Gehalt genau der Theorie entspricht, ist auch Mc. Bain und Taylor nicht gelungen.

Tabelle I

0,1 normale Natriumpalmitatlösung.

(100 ccm Wasser enthalten 2,783 g Natriumpalmitat, C = 0,135).

T Grad	W	K	μ
85	18,69	0,00722	73,1
	18,25	0,00739	
75	21,25	0,00635	64,3
	20,73	0,00651	
65	24,73	0,00546	55,4
	24,04	0,00562	
55	29,34	0,00460	46,8
	28,39	0,00476	

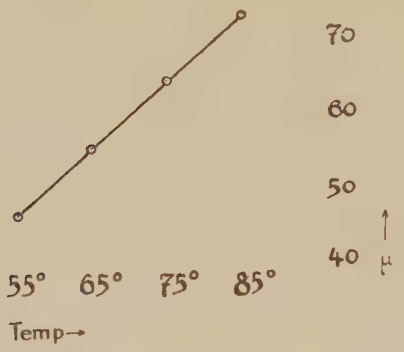

Fig. 1

Die Lösung reagierte alkalisch; sie hatte, wie aus Tabelle I hervorgeht, eine hohe, mit sinkender Temperatur geradlinig abnehmende Leitfähigkeit [1]).

Wartete ich bei 54,8° längere Zeit, nachdem sich das Thermometer auf diese Temperatur eingestellt hatte, so begann die vorher schwach getrübte Lösung auszuflocken und wurde allmählich schleimig-gelatinös. Die Leitfähigkeit nahm während des Gelatinierens mit der Zeit ab, jedoch sehr langsam, wie aus Tabelle II hervorgeht.

[1]) Die molare Leitfähigkeit dieser Lösung betrug bei 99° 77,9, weicht also nicht bedeutend von dem Wert ab, den Mc. Bain und Taylor für die 0,1 normale Lösung eines Präparates angeben, dessen Na-Gehalt nur 0,03 Proz. geringer ist, als der Theorie entspricht. Die Leitfähigkeit einer solchen Lösung betrug 78,77 (Ber. **43**, 321), nach den letzten vielfach modifizierten Messungen 81,71 (Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 179). Sie ist infolge des stärkeren Na-Gehaltes des Präparates größer als der von mir gefundene Wert.

Tabelle II

Abnahme der Leitfähigkeit in der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung während des Gelatinierens.

T Grad	Zeit nach Beginn in Minuten	W	K
54,8	10	30,00	0,00430
54,8	20	30,26	0,00426
54,8	30	31,02	0,00416
54,8	40	31,54	0,00409
54,8	50	32,08	0,00402
54,8	60	32,64	0,00395
54,8	90	34,64	0,00372
54,8	150	36,48	0,00344

Nimmt man an, daß es sich hier um ein umkehrbares Gleichgewicht Sol $\rightleftarrows$ Gel handelt, so müßte mit der Zeit derselbe Wert der spezifischen Leitfähigkeit erreicht werden, einerlei ob man die bei höherer Temperatur hergestellte Lösung auf 54,8 ° abkühlt oder die Gelatine von niederer Temperatur auf 54,8 ° erwärmt. Ich brachte daher die erkaltete Gelatine, die bei Zimmertemperatur völlig erstarrt war, wieder bei 54,8 ° in das Wasserbad und beobachtete die Zunahme der Leitfähigkeit (Tabelle III).

Tabelle III

Zunahme der Leitfähigkeit in einer 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung während der Gel $\longrightarrow$ Sol-Umwandlung.

T Grad	Zeit nach Beginn in Minuten	W	K
54,8	10	64,15	0,00201
54,8	20	62,35	0,00207
54,8	30	60,85	0,00212
54,8	40	60,60	0,00213
54,8	50	59,90	0,00215
54,8	60	59,40	0,00217
54,8	70	59,15	0,00218
54,8	80	58,95	0,00219
54,8	90	58,70	0,00220
54,8	100	58,45	0,00221
54,8	110	58,45	0,00221
54,8	120	58,45	0,00221

Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung betrug also bei der Sol → Gel-Umwandlung (Tabelle II) nach 2 ½ Stunden 0,00344, bei der Gel → Sol-Umwandlung (Tabelle III) nach 2 Stunden 0,00221, mithin war das Gleichgewicht bei dieser Versuchsdauer noch nicht eingetreten.

Ich kühlte nun die 0,1 normale Natriumpalmitatlösung, nachdem ich den Beginn des Ausflockens bei 55° abgewartet hatte, auf 50° ab und beobachtete die Abnahme der Leitfähigkeit bei dieser Temperatur (Tabelle IV).

Tabelle IV

Abnahme der Leitfähigkeit in der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung während des Gelatinierens bei 50°.

T Grad	Zeit nach Beginn in Minuten	W	*K*
50	10	43,30	0,00298
50	20	58,45	0,00221
50	30	67,65	0,00191
50	40	74,05	0,00174
50	50	78,55	0,00164
50	60	80,55	0,00160
50	90	83,70	0,00154
50	130	85,50	0,00151
50	160	85,50	0,00151

Durch Schütteln der Lösung wurde das Ausflocken beschleunigt. Ich befestigte das Widerstandsgefäß an der Achse einer Rührvorrichtung, die von einem Elektromotor betrieben wurde. Die wie vorher behandelte Lösung wurde bei 50° durch gleichmäßiges Drehen des Widerstandsgefäßes in Bewegung gehalten. Bevor ich die Messung ausführte, wartete ich jedesmal so lange, bis die Lösung zur Ruhe gekommen war (Tabelle V).

Tabelle V

Abnahme der Leitfähigkeit in einer geschüttelten 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung während des Gelatinierens bei 50°.

T Grad	Zeit nach Beginn in Minuten	W	*K*
50	10	61,85	0,00211
50	20	90,85	0,00144
50	30	101,50	0,00129
50	40	111,90	0,00117
50	50	115,50	0,00113
50	60	116,00	0,00113

Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Gelatine wieder bei 50° in das Wasserbad gebracht. Ihre spezifische Leitfähigkeit stieg jetzt in einer Stunde von 0,0008 auf 0,00096. Bei dieser Temperatur wurde also das Gleichgewicht zwischen Gel und Sol nahezu erreicht. Die spezifische Leitfähigkeit betrug

bei der Sol ⟶ Gel-Umwandlung nach 60 Min. 0,00113,
bei der Gel ⟶ Sol-Umwandlung nach 60 Min. 0,00096.

Die von beiden Seiten erhaltenen Endwerte liegen ziemlich nahe beieinander, so daß man bei 50° eine dem Gleichgewicht zwischen Gel und Sol entsprechende Leitfähigkeit von etwa 0,001 annehmen darf.

Eine Uebersicht über die Leitfähigkeit der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung unterhalb ihrer Ausflockungstemperatur gibt Tabelle VI (Kurve 2). Der höhere Wert wurde vom Sol, der tiefere vom Gel ausgehend erhalten.

Tabelle VI

T Grad	K	Mittelwert
25	0,00046 0,00044	0,00045
35	0,000596 0,000560	0,00058
45	0,00076 0,00074	0,00075
50	0,00113 0,00096	0,00105

Fig. 2

Auch diese Werte wurden vom Gel wie vom Sol ausgehend durch Dauerversuche festgelegt.

Einfluß von zugesetztem Na Cl auf die Leitfähigkeit und Ausflockungstemperatur der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung.

Den Einfluß von Elektrolyten auf die Leitfähigkeit und die Ausflockungstemperatur der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung stellte ich fest, indem ich der Lösung chemisch reines Natriumchlorid in wechselnden Mengenverhältnissen zusetzte.

1. Versuch.

In 100 ccm der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung wurden 0,585 g Na Cl (= 0,1 g-mol. pro Liter) eingetragen.

Als spezifische Leitfähigkeit dieses Gemisches bei 65° fand ich

$$K = 0{,}02452.$$

Die Summe der Einzelleitfähigkeiten bei dieser Temperatur würde betragen

für 0,1 normale Na Cl-Lösung $K = 0{,}02150$[1])
für 0,1 normale Natriumpalmitatlösung $K = 0{,}00554$
Summe = 0,02704

2. Versuch.

In 100 ccm der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung wurden 0,0585 g Na Cl (= 0,01 g-mol. pro Liter) eingetragen.

Als spezifische Leitfähigkeit des Gemisches fand ich bei 65° $K = 0{,}006709$, die Summe der Einzelleitfähigkeiten würde betragen

für 0,01 Na Cl-Lösung $K = 0{,}00241$
für 0,1 normale Natriumpalmitatlösung $K = 0{,}00554$
Summe = 0,00795

In beiden Fällen ist die spezifische Leitfähigkeit des Gemisches geringer als die Summe der einzelnen Bestandteile. Der Zusatz von Natriumchlorid hat also eine Zurückdrängung der Dissoziation zur Folge, wie dies zu erwarten war. Auf den Grad der Zurückdrängung will ich aus diesen wenigen Versuchen nicht schließen.

Die Ausflockungstemperatur der zu Versuch 1 verwandten Lösung (0,1 normal in bezug auf Na Cl) fand ich — absteigend von höherer zu tieferer Temperatur — bei 62°, also 7° höher, als den Ausflockungspunkt der reinen 0,1 Natriumpalmitatlösung unter gleichen Bedingungen.

[1]) Nach den Tabellen von A. A. Noyes & W. D. Coolidge, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 323 (1903).

Der Wert für K sank bei dieser Temperatur während des Gelatinierens innerhalb einer Stunde von 0,0225 auf 0,0196. Die Leitfähigkeit von Lösung 2 (0,01 in bezug auf NaCl) blieb bei 62,0°, 60,5° und 59,5° bei je einer Stunde Versuchsdauer konstant. Die Lösung flockte während dieser Zeit nicht aus. Sie veränderte sich auch bei 57,0° nicht, solange ich sie ruhig stehen ließ, erst nach längerem Durchrühren begann sie auszuflocken. Ich ließ die Gelatine erkalten und brachte sie dann wieder bei 57,5° ins Wasserbad. Innerhalb von 3 Stunden, in deren Verlauf ich die Temperatur des Wasserbades von 57,5° auf 59,0° langsam steigerte, wurde zwar die erstarrte Gelatine dünnflüssig, löste sich aber nicht ganz. Dagegen trat bei 60° sofort klare Lösung ein[1]).

0,01 normale Natriumpalmitatlösung.

Auch diese Lösung leitet bei Temperaturen oberhalb ihres Ausflockungspunktes den elektrischen Strom vorzüglich. Die Kurve, welche den Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur darstellt, verläuft geradlinig. Die Lösung zeigte bereits bei 85° eine ganz schwache Trübung, die sich mit sinkender Temperatur allmählich verstärkte. Bei etwa 50° schieden sich mikroskopisch kleine Kristalle von saurem Natriumpalmitat aus (vgl. Analyse). Infolgedessen wurde die Lösung reicher an freiem Alkali. Ihre Leitfähigkeit nahm daher zwischen 55 und 45° nicht mehr so stark ab wie vorher. Zwischen 45 und 40° begann die Lösung auszuflocken. Sie erstarrt jedoch infolge ihrer geringen Konzentration nicht mehr als Ganzes, sondern die ausgeschiedene Seife sinkt allmählich zu Boden. Werte für die spezifische Leitfähigkeit unterhalb der Ausflockungstemperatur aufzustellen, erscheint daher nicht angebracht. Jedenfalls ist die Leitfähigkeit sehr gering, da der Widerstand der Gelatine bei 25° auf 500 Ohm stieg.

Um die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Seife festzustellen, wurde dieselbe in der erkalteten Lösung von der Mutterlauge getrennt und bei 110° sorgfältig getrocknet. Sie hatte einen perlmutterartigen Glanz. Die Analyse ergab

6,05 Proz. Na.

Das Ausgesalzene besteht also aus einer Mischung von Natriumpalmitat (Na-Gehalt 8,27 Proz.) und saurem Natriumpalmitat (Na-Gehalt 4,303 Proz.), jedoch sind derartige Analysen[2]) nicht einwandfrei, da die Lösung kurz nach dem Erkalten filtriert wurde, das Gel ⇄ Sol-Gleich-

[1]) Vergleiche das Verhalten der reinen 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung S. 18.

[2]) Das gilt auch von den von Krafft angegebenen Analysen (vgl. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 2568 (1895).

gewicht sich aber erst nach langer Zeit einstellt. Andererseits läßt sich aus einer erkalteten Lösung, deren Gleichgewichtszustand erreicht ist, infolge ihrer eigenartigen Beschaffenheit die Mutterlauge nur teilweise absaugen. Die Analyse bestätigt also nur, daß „das Ausgesalzene" ein Gemisch von saurem und neutralem Natriumpalmitat ist, wie dies auch von Merklen-Goldschmidt[1]), J. Leimdörfer[2]) und Mc. Bain und Taylor[3]) festgestellt wurde, welche sowohl die ausgeschiedene Seife, als auch die Mutterlauge bei verschiedener Temperatur und Konzentration der Lösung untersuchten. Die Zusammensetzung der aus der wässerigen Lösung ausgeschiedenen Seife scheint sich um so mehr dem saurem Natriumpalmitat zu nähern, je geringer die Konzentration der Lösung ist.

Tabelle VII

0,01 normale Natriumpalmitatlösung (enthaltend 0,2783 g Natriumpalmitat in 100 ccm H_2O).

T Grad	W	*K*	μ
85	112,8	0,001159	114,7
	113,1	0,001136	
75	130,9	0,000999	99,9
65	153,6	0,000851	85,1
55	179,7	0,000727	72,6
	180,5	0,000724	
45	196,8	0,000664	66,3
	197,6	0,000661	

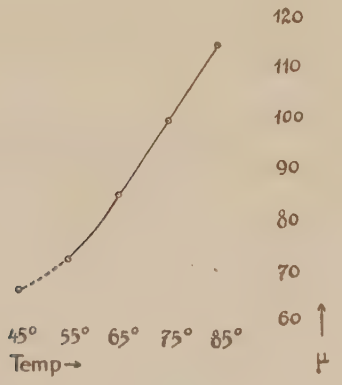

Fig. 3

[1]) Merklen-Goldschmidt, „Die Kernseifen" (Halle 1907).
[2]) J. Leimdörfer, „Beiträge zur Technologie der Seife" (Dresden 191
[3]) Mc. Bain und Taylor, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 199 (1911).

b) Kaliumpalmitatlösungen.

Das Präparat.

Das Kaliumpalmitat der Firma Kahlbaum enthält ebenso wie das Natriumpalmitat Wasser. Eine Analyse des (nicht getrockneten) Salzes ergab einen Na-Gehalt von nur 11,95 Proz. statt 13,28 Proz. der Theorie. Das Präparat wurde im Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und enthielt jetzt

13,195 Proz. Na

(ber. 13,28 Proz. Na).

0,1 normale Kaliumpalmitatlösung.

Während die 0,1 normale Natriumpalmitatlösung bei 54,8° auszuflocken begann und bei Zimmertemperatur völlig erstarrt war, gelatinierte die 0,1 normale Kaliumpalmitatlösung erst einige Zeit nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur. Die Gelatine erstarrte nicht, sondern nahm allmählich eine sirupartige Konsistenz an. Dieses „Verdicken" dauert außerordentlich lange, wie sich durch Vergleich einer 3 Tage alten Lösung mit einer solchen, die 10 Tage lang gestanden hatte, feststellen ließ. Die erkaltete Lösung läßt sich schon nach wenigen Stunden nicht mehr filtrieren, während die warme Lösung leicht durchs Filter geht. Die 0,1 normale Kaliumpalmitatlösung reagierte schwächer alkalisch als die 0,1 normale Natriumpalmitatlösung[1]).

Tabelle VIII

0,1 normale Kaliumpalmitatlösung (enthaltend 2,9435 g Kaliumpalmitat in 100 ccm H_2O).

T Grad	W	K	μ
85	14,63	0,00889	88,9
75	16,51	0,00787	78,7
55	19,02	0,00684	68,4
55	22,11	0,00588	58,8
45	26,49	0,00491	49,1
35	31,70	0,00410	41,0
25	36,36	0,00358	35,8

[1]) Allgemein sind K-Salze schwächer hydrolysiert als Na-Salze.

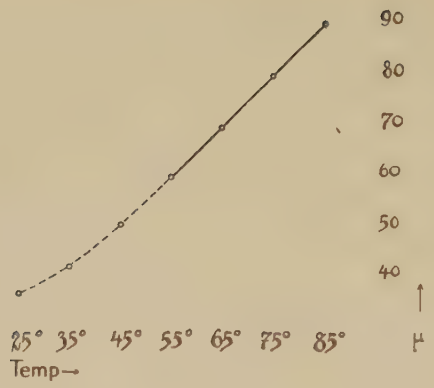

Fig. 4

Zwischen 55 und 50° schieden sich aus der 0,1 normalen Kaliumpalmitatlösung mikroskopisch kleine, tafelförmige Kristalle von saurem Kaliumpalmitat aus. Das freiwerdende Alkali vergrößert die Leitfähigkeit der Lösung, infolgedessen biegt die Kurve, die in ihrem oberen Teil geradlinig verläuft, unterhalb 55° nach oben ab. Die Werte für K bei 45, 35 und 25° blieben bei einer Versuchsdauer von je 30 Min. konstant. Wurde das Widerstandsgefäß an der Achse einer Rührvorrichtung befestigt und die Lösung vor der Messung 10 Min. geschüttelt, so fand ich

bei 25° $K = 0{,}00362$,

bei 35° $K = 0{,}00415$.

Diese Werte weichen von den in Tabelle VIII angegebenen nur sehr wenig ab. Das Auskristallisieren wurde demnach durch Schütteln nicht wesentlich beeinflußt.

Einfluß von KCl-Zusatz auf die 0,1 normale Kaliumpalmitatlösung.

Die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung, welche 0,1 g-mol. Kaliumpalmitat + 0,1 g-mol. KCl (= 7,452 g KCl in 1000 ccm Wasser) enthielt, betrug bei 65°

$$K = 0{,}02932.$$

Die Summe der Einzelleitfähigkeiten würde betragen

für 0,1 normale Kaliumpalmitatlösung $K = 0{,}00684$

für 0,1 normale KCl-Lösung $K = 0{,}02450$

Summe $= 0{,}03134$

Die spezifische Leitfähigkeit des Gemisches ist geringer als die Summe der einzelnen Bestandteile, der Zusatz des Elektrolyten hat also,

ebenso wie in der entsprechenden Natriumpalmitatlösung Zurückdrängung der Dissoziation zur Folge. Dagegen wurde das Ausflocken der Lösung durch KCl-Zusatz dieser Konzentration anscheinend nicht beschleunigt.

0,01 normale Kaliumpalmitatlösung.

Diese Lösung ist schon bei 85° stark getrübt. Die molare Leitfähigkeit stieg bei dieser Temperatur innerhalb 1 Stunde von 136,4 auf 140,8, von da ab offenbar nur sehr langsam, wenigstens blieb dieser Wert der Leitfähigkeit innerhalb 15 Min. konstant. Um trotzdem möglichst genaue Werte zu erhalten, wurden die Messungen zunächst in der Richtung von höherer zu tieferer Temperatur abwärts, sodann von tieferer zu höherer Temperatur aufwärts mehrmals in getrennt voneinander hergestellten Lösungen wiederholt.

Tabelle IX

0,1 normale Kaliumpalmitatlösung (enthaltend 0,2944 g Kaliumpalmitat in 100 ccm H_2O).

T Grad	W	K	μ
	nach 10 Min.		
85	95,31	0,001364	136,4
	nach 60 Min.		
85	92,31	0,001408	140,8
75	110,1	0,001181	118,8
	108,8	0,001195	
65	130,4	0,000997	100,5
	128,3	0,001013	
55	147,03	0,000884	86,7
	150,00	0,000867	
	153,20	0,000849	
45	162,45	0,000800	79,6
	164,40	0,000791	
	nach 20 Min.		
45	147,03	0,000884	87,6
	150,00	0,000867	
	nach 24 Std.		
45	190,13	0,000928	92,8

Auch diese Lösung flockt erst längere Zeit nach dem Erkalten aus. Die kristallinische Ausscheidung von saurem Kaliumpalmitat setzte bei

etwa 50° ein. Die Leitfähigkeit der Lösung ist bei 45° nach 20 Min. bereits größer, als bei 55°. Der Einfluß der freiwerdenden KOH ist demnach bei dieser Konzentration sehr groß [1]).

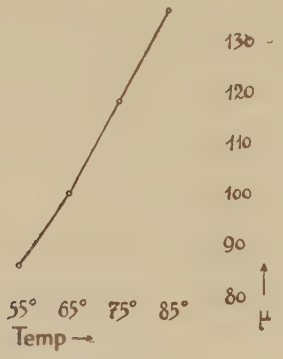

Fig. 5

Die aus der 0,01 normalen Kaliumpalmitatlösung ausgeschiedenen Kristalle versuchte ich von der Mutterlauge zu trennen, bevor diese gelatinierte. Das gelingt aber nie vollständig, da die Lösung sich auf dem Filter alsbald verdickte. Die abgesaugte Seife enthielt

7,190 Proz. K
ber. für saures Kaliumpalmitat 7,101 Proz. K
ber. für neutrales Kaliumpalmitat 13,284 Proz. K.

Die ausgeschiedene Seife besteht also aus saurem Kaliumpalmitat mit sehr wenig beigemischtem neutralem Salz. Es gelten aber auch hier die bei der Analyse des entsprechenden Natriumpalmitats geäußerten Bedenken.

In Tabelle X (Kurve 6) sind die Werte für die molare Leitfähigkeit der 0,1 und 0,01 normalen Kaliumpalmitat- und Natriumpalmitatlösungen

[1]) Der Einfluß der kristallinischen Ausscheidung auf die Leitfähigkeit der Kaliumpalmitatlösungen wurde auch von Kahlenberg und Schreiner beobachtet (Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 559 [1898]). Die Leitfähigkeit betrug, wenn v = Liter Wasser pro g-mol. Kaliumpalmitat, u = reziproke Siemenseinheit (= 1,6 Ohm) bei einer Messungstemperatur von 25°:

v	u	
32	50,2	(Ausscheidung beginnt)
5 Min. später	57,3	
64	78,6	(Ausscheidung verstärkt sich)
20 Min. später	88,3	(Ausscheidung konstant)
128	99,2	„ „
256	98,3	„ „
512	96,7	„ „
1024	96,8	„ „

zusammengestellt, und zwar innerhalb des Temperaturbereiches, in welchem der Verlauf der Leitfähigkeit durch Ausflocken oder Kristallisieren noch nicht gestört wird. Die vierte und siebente Spalte der Tabelle enthält das Verzeichnis der Leitfähigkeitswerte der Kalium- und Natriumpalmitatlösungen gleicher Konzentration für die betreffende Temperatur.

Tabelle X

Vergleich der molaren Leitfähigkeit von Kaliumpalmitat- und Natriumpalmitatlösungen.

T Grad	0,1 n K-P.	0,1 n Na-P.	$\frac{0{,}1\text{ n K-P.}}{0{,}1\text{ n Na-P.}}$	0,01 K-P.	0,01 Na-P.	$\frac{0{,}01\text{ K-P.}}{0{,}01\text{ Na-P.}}$
85	88,9	73,1	1,22	136,4	114,7	1,19
75	78,7	64,3	1,22	118,8	99,9	1,19
65	68,4	55,4	1,23	100,5	85,1	1,18
55	58,8	46,8	1,26	86,7	72,6	1,19

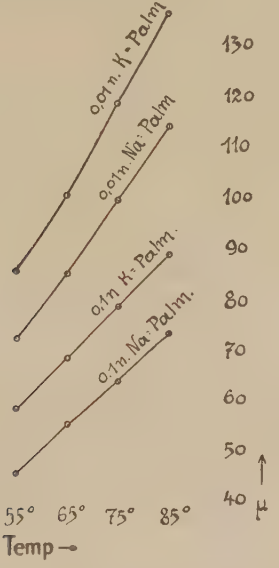

Fig. 6

Daß das Kaliumsalz einer Säure besser leitet als ihr Natriumsalz, ist eine allgemeine Erscheinung, da die Beweglichkeit des K-Ions größer ist als die des Na-Ions. So leitet z. B. eine 0,1 normale KCl-Lösung bedeutend besser als eine 0,1 normale NaCl-Lösung. Ich bringe zum Vergleich die Werte für die molaren Leitfähigkeiten dieser Lösungen [1]) und ihr Verhältnis zueinander.

[1]) Interpoliert aus den Tabellen von Noyes und Coolidge, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 323 (1903).

Tabelle XI

Leitfähigkeit von 0,1 normaler Kaliumchlorid- und 0,1 normaler Natriumchloridlösung.

T Grad	0,1 KCl	0,1 NaCl	$\frac{0{,}1\ KCl}{0{,}1\ NaCl}$
85	295	265	1,11
75	268	239	1,12
65	241	213	1,13
55	214	168	1,15

Der Quotient der Leitfähigkeiten $\frac{0{,}1\ n\ K\text{-}P.}{0{,}1\ n\ Na\text{-}P.}$ ist größer als der Quotient $\frac{0{,}1\ n\ KCl}{0{,}1\ n\ NaCl}$, da das Palmitat-Ion weniger beweglich ist, als das Cl-Ion (vgl. Tabelle XII), also der Unterschied in der Beweglichkeit des Kations beim Palmitat mehr hervortritt.

Tabelle XII

T	85,0°	75,0°	65,0°	55,0°
$\frac{0{,}1\ n\ K\text{-}P.}{0{,}1\ n\ Na\text{-}P.}$	1,22	1,22	1,23	1,26
$\frac{0{,}1\ n\ KCl}{0{,}1\ n\ NaCl}$	1,11	1,12	1,13	1,15

Stärker konzentrierte Palmitatlösungen sind sehr zähe. Ihre Leitfähigkeit ließ sich daher in dem mir zur Verfügung stehenden Widerstandsgefäß nicht genügend genau feststellen, da die Platinelektroden verschmiert wurden und dadurch große Uebergangswiderstände auftraten. Zudem liegt die Ausflockungstemperatur stark konzentrierter Natriumpalmitatlösungen so hoch, daß sich in diesen der Verlauf der Leitfähigkeit nicht über einen größeren Temperaturbereich verfolgen läßt. Auch der Vorgang des Ausflockens läßt sich besser in Lösungen mittlerer Konzentration beobachten, da er dort langsamer verläuft. Daß die konzentrierten Lösungen sich analog den vorstehend gemessenen verhalten, ist anzunehmen, nachdem durch Mc. Bain und Taylor festgestellt worden ist, daß sie bei 90° den Strom vorzüglich leiten.

B. Messungen der inneren Reibung.

I. Die Apparate.

Die Messungen der inneren Reibung führte ich nach der von Wi. Ostwald beschriebenen Methode aus, indem ich die Lösungen durch eine Kapillare laufen ließ und die Ausflußzeiten bestimmte. Um die Aenderung der Ausflußzeit auch während des Gelatinierens bzw. Kristallisierens der Lösungen beobachten zu können, verwandte ich einen Apparat mit ziemlich weiter Kapillare, da enge Kapillaren sich leicht verstopfen. Die weitere Oeffnung des U-Rohres wurde mit einem Wattebausch lose verschlossen, um zu verhüten, daß die Lösung Staubteilchen aus der Luft aufnahm.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Seifenlösungen im Ostwald-Sprengel'schen Pyknometer ist infolge ihrer Neigung zu gelatinieren und Blasen zu bilden mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Ich benutzte daher als Pyknometer ein kleines Titerkölbchen von 25 ccm Inhalt. Aus den Lösungen wurden durch längeres Kochen möglichst alle Blasen entfernt. Der Hals des Kölbchens wurde, bevor ich es aus dem Wasserbade herausnahm, sorgfältig mit nicht faserndem Filterpapier gereinigt. Ich führte stets mindestens zwei Bestimmungen aus, die meist bis zur dritten Dezimale übereinstimmten.

II. Die Ergebnisse der Messungen.

a) Die Dichte der Palmitatlösungen.

Tabelle XIII

Dichte der 0,1 normalen Natriumpalmitat- und 0,1 normalen Kaliumpalmitatlösungen.

T Grad	Dichte des Wassers	Dichte des 0,1 n Na-P.	Dichte des 0,1 n K-P.
85	0,9687	0,968	0,969
75	0,9749	0,974	0,975
65	0,9806	0,981	0,982
55	0,9857	0,986	0,987
45	0,9903	—	0,991
35	0,9941	—	0,994

Wie aus Tabelle XIII hervorgeht, weichen die spezifischen Gewichte der Palmitatlösungen nur sehr wenig von denen des reinen Wassers ab[1]).

[1]) Vgl. Cornish, Die Dichten der Seifen, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 210 (1911).

b) Die Viskosität der Palmitatlösungen.

Die Tabellen XIV und XVI enthalten die Resultate der Viskositätsmessungen. Die erste Spalte gibt die Messungstemperatur an, die zweite und dritte die Ausflußzeit des Wassers (t_0) und der betreffenden Seifenlösungen (t), die vierte und fünfte das spezifische Gewicht des Wassers (s_0) und der Lösung (s), die sechste den Reibungskoeffizienten des Wassers (η_0) und die siebente den nach der Gleichung $\eta = \eta_0 \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0}$ berechneten Reibungskoeffizienten der Palmitatlösung.

Tabelle XIV

Innere Reibung einer 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung[1]).

T Grad	t_0	t	s_0	s	η_0	η
85	20,5	25,9	0,9687	0,968	0,00335	0,00423
75	22,6	28,9	0,9749	0,974	0,00380	0,00486
65	25,1	32,8	0,9806	0,981	0,00436	0,00570
55	28,7	37,3	0,9857	0,986	0,00506	0,00658

Die Viskosität der Natriumpalmitatlösung ist größer als die des Wassers. Der Quotient der Ausflußzeiten wächst, je mehr sich mit sinkender Temperatur die Seifenlösung ihrer Ausflockungsgrenze nähert. Bei 85° beträgt er 1,26, bei 55° 1,30.

Die Ausflußzeit blieb bei 55° innerhalb einer Stunde konstant. Sobald ich auf 54° abkühlte, begann die Lösung auszuflocken. Ihre Durchlaufszeit war — unmittelbar nachdem sich das Thermometer auf diese Temperatur eingestellt hatte — 41,4 Sekunden, bei einer sofort folgenden Messung bereits 59 Sekunden. Nach fünf Minuten war sie mit diesem Apparat nicht mehr meßbar. Ich ließ die Lösung im Durchlaufsgefäß erkalten und brachte sie dann wieder bei 56° ins Wasserbad. Innerhalb von 1½ Stunden, in deren Verlauf die Temperatur des Wasserbades langsam von 56—57,5° gesteigert wurde, löste sich die Gelatine im weiten Teil des Apparates nicht. In der Kapillare befand sich eine trübe Lösung mit darin herumschwimmenden Flocken, deren Ausflußzeit etwa 40 Sekunden betrug. Zwischen 58 und 59° löste sich auch im weiten Teil des Apparates die Gelatine. Gleichzeitig verminderte sich die Durchlaufszeit auf 33 Sekunden. Derselbe Wert ergibt sich durch Interpolation aus Tabelle XIV für diese Temperatur.

[1]) Vgl. Kurventafel S. 30.

Die 0,1 normale (0,28 prozentige) Natriumpalmitatlösung gelatinierte, wie bereits bei den Leitfähigkeitsmessungen erwähnt, bei etwa 45°. Ihre Ausflußzeit wich oberhalb dieser Temperatur — infolge der geringen Konzentration der Lösung — von der des Wassers nur sehr wenig ab. Sobald die Lösung auszuflocken begann, wurde sie dagegen sehr zähe. Ich brachte die erkaltete Gelatine in das Wasserbad, dessen Temperatur 40° betrug und beobachtete die Gel ⟶ Sol-Umwandlung und die damit verbundene Abnahme der Ausflußzeit, während ich die Temperatur des Bades allmählich steigerte (vgl. Tab. XV).

Tabelle XV

Abnahme der Ausflußzeit der 0,01 normalen Natriumpalmitatlösung während der Gel ⟶ Sol-Umwandlung.

T Grad	Zeit nach Beginn in Minuten	Ausflußzeit 0,1 n Na-P. in Sekunden	Ausflußzeit H_2O in Sekunden
40,0	5	145,0	36,2
	15	120,0	
	30	116,0	
	45	116,0	
47,0	5	72,0	32,5
	15	70,0	
	25	70,0	
49,0	5	64,0	31,5
	15	61,0	
	30	60,0	
50,5	5	40,0	31,0
	10	38,8	
	15	38,5	
	20	38,0	
	30	38,0	
52,5	5	29,8	29,4
	10	29,6	
	15	29,6	

Bei dieser Versuchsdauer lösten sich die letzten Anteile des Gels bei 52,5°, infolgedessen zeigt die Lösung erst bei dieser Temperatur wieder ihre normale von H_2O nur mehr wenig abweichende Ausflußzeit

Tabelle XVI

Innere Reibung der 0,1 normalen Kaliumpalmitatlösung.

T Grad	t_0	t	s_0	s	η_0	η
85	20,5	24,2	0,9687	0,969	0,00335	0,00396
75	22,6	26,8	0,9749	0,975	0,00380	0,00451
65	25,1	30,3	0,9806	0,982	0,00436	0,00527
55	28,7	34,6	0,9857	0,987	0,00506	0,00611
45	33,4	40,7	0,9903	0,991	0,00597	0,00728
35	39,7	47,4	0,9941	0,994	0,00720	0,00860

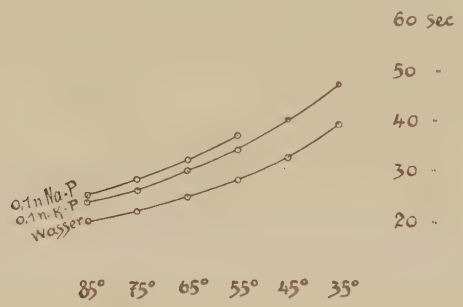

Fig. 7

Ausflußzeiten von Wasser, 0,1 Kaliumpalmitat und 0,1 Natriumpalmitat.

Die Viskosität der 0,1 normalen Kaliumpalmitatlösung ist ebenfalls größer als die des Wassers, aber kleiner als die der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung. Der Quotient der Ausflußzeiten von Kaliumpalmitatlösung und Wasser wächst nur wenig mit sinkender Temperatur. Er beträgt 1,180 bei 85°, 1,199 bei 35°. Der Einfluß der zwischen 55 und 50° auftretenden kristallinischen Ausscheidung auf die Durchlaufszeit der Lösung ist gering, wie der Verlauf der Kurve zeigt. Bei Zimmertemperatur gelatinierte die Lösung und nahm dann eine sirupartige Beschaffenheit an. Eine solche Gelatine, die mehrere Tage gestanden hatte, brachte ich in ein Wasserbad, dessen Temperatur 26° betrug. Die Gelatine war zunächst so zähe, daß sich ihre Ausflußzeit mit diesem Apparat nicht messen ließ. Nach ungefähr 30 Minuten betrug die Ausflußzeit 460 Sekunden und sank innerhalb zwei Stunden auf 148 Sekunden, indem sie anfänglich schnell, später immer langsamer abnahm. Steigerte ich nun die Temperatur des Wasserbades auf 28°, so fiel die Ausflußzeit schnell und betrug nach 20 Minuten nur noch

55 Sekunden, das ist derselbe Wert, den ich erhielt, wenn ich eine heiße 0,1 normale Kaliumpalmitatlösung auf 28° abkühlte.

Sehr erheblich steigt die innere Reibung der Palmitatlösungen mit zunehmender Konzentration. Auch der Temperaturkoeffizient wächst in konzentrierten Lösungen mit sinkender Temperatur schneller als in verdünnten. Tabelle XVII enthält die Viskositätsmessungen in einer 0,5 normalen (14,7 prozentigen) Kaliumpalmitatlösung[1]).

Tabelle XVII

Innere Reibung einer 0,5 normalen Kaliumpalmitatlösung (enthaltend 14,72 g Kaliumpalmitat in 100 ccm H_2O).

T Grad	t_0 Sekunden	t Sekunden	η
85	19,0	52,0	0,00917
75	20,9	59,0	0,01068
65	23,4	66,9	0,01246
55	26,9	77,9	0,01465
45	31,0	90,1	0,01735
40	—	ca. 100,0	—
35	37,0	115—120	0,02287

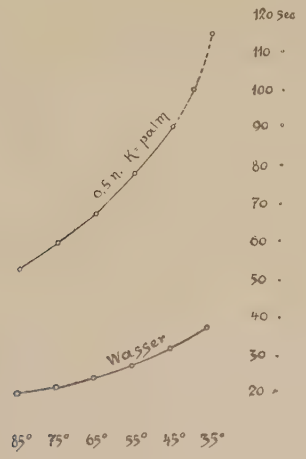

Fig. 8

[1]) Das spezifische Gewicht der Palmitatlösungen weicht auch bei größerer Konzentration nur sehr wenig von dem des reinen Wassers ab, man kann daher die spezifischen Gewichte von Wasser und Palmitatlösung als gleich betrachten und in der Gleichung $\eta = \eta_0 \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0} \quad \frac{s}{s_0} = 1$ setzen.

Der Quotient der Ausflußzeiten von 0,5 normaler Kaliumpalmitatlösung und Wasser betrug bei 85° 2,74, bei 35° 3,11. Die Werte für die Ausflußzeiten bei 40 und 35° stimmen in dieser Lösung nicht mehr genau überein, da durch die bei dieser Temperatur sehr reichlich auftretende kristallinische Abscheidung Stauungen hervorgerufen werden. Ließ ich die Lösung erkalten, so flockte sie erst aus, nachdem das Thermometer bereits einige Minuten die Zimmertemperatur anzeigte. Beim Wiedererwärmen löste sich die Gelatine zwischen 35 und 40°. Bei 40° war die Lösung wieder völlig klar und zeigte nach einiger Zeit ihre normale Ausflußzeit. Es blieb nur ein kristallinischer Bodensatz, der mit steigender Temperatur allmählich verschwand. In Tab. XVIII sind die Werte für die innere Reibung der gemessenen Palmitatlösungen und des Wassers zusammengestellt.

Tabelle XVIII

Vergleich der inneren Reibung von Wasser, Natriumpalmitat- und Kaliumpalmitatlösungen.

T Grad	H_2O	0,1 n Na-P.	0,1 n K-P.	0,5 n K-P.
85	0,00335	0,00423	0,00396	0,00917
75	0,00380	0,00486	0,00451	0,01068
65	0,00436	0,00570	0,00527	0,01246
55	0,00506	0,00658	0,00611	0,01465
45	0,00597	—	0,00728	0,01735
35	0,00720	—	0,00860	0,02287

In konzentrierten Natriumpalmitatlösungen wächst die Viskosität ebenfalls stark mit zunehmender Konzentration. Ueber einen größeren Temperaturbereich lassen sich jedoch diese Verhältnisse nicht verfolgen, da die Gel → Sol-Umwandlung z. B. in der 0,5 normalen Natriumpalmitatlösung bereits zwischen 62 und 67° vor sich geht.

Besprechung der Ergebnisse.

Die untersuchten Palmitatlösungen sind oberhalb ihrer Ausflockungstemperatur sämtlich gute Leiter des elektrischen Stromes. Ihre Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur geradlinig zu. Dieser regelmäßige Verlauf der Leitfähigkeit wird einerseits durch das Ausflocken, andererseits durch das Auskristallisieren der gelösten palmitinsauren Salze gestört. Der Prozeß des Ausflockens besteht in einer reversiblen Sol ⇄ Gel-Umwandlung. Die Temperatur, bei der diese Umwandlung vor sich ging, wurde verschieden gefunden, je nachdem ich von der

Lösung (also in der Richtung Sol ⟶ Gel) oder von der Gelatine (Richtung Gel ⟶ Sol) ausging. So flockte z. B. die 0,1 normale Natriumpalmitatlösung beim Herabsteigen von höherer zu tieferer Temperatur bei etwa 55° aus. Beim Erwärmen des erstarrten Gels löste sich dieses dagegen erst zwischen 58 und 59°. Dieser Unterschied ist jedoch nur scheinbar, da — namentlich beim Ausflocken — Verzögerungserscheinungen auftreten.

Dem Schmelzen des Gels geht ein allmähliches Erweichen mit steigender Temperatur voraus, so daß es sich nicht um einen scharfen Schmelzpunkt, sondern vielmehr um ein Verflüssigungsintervall handelt. Der scheinbare Schmelzpunkt ist also nur diejenige Temperatur, bei der die letzten sichtbaren Anteile des Gels verschwinden.

Die Temperatur der Gel ⟷ Sol-Umwandlung hing ferner von der Konzentration der Lösung ab. So lag die Verflüssigungstemperatur der 0,01 normalen Natriumpalmitatlösung bei etwa 50—52°, des 0,1 normalen Natriumpalmitats bei 57—59°, des 0,5 normalen Natriumpalmitats bei 62—67°. Weit tiefer liegen die Verflüssigungstemperaturen der entsprechenden Kaliumpalmitatgelatinen. Das Gel des 0,1 normalen Kaliumpalmitats löste sich bereits bei etwa 28°, dasjenige des 0,5 normalen Kaliumpalmitats zwischen 36 und 40°. Die Temperatur der Gel ⟷ Sol-Umwandlung hängt also auch wesentlich vom Kation des gelösten Palmitats ab.

Unterhalb der Ausflockungsgrenze stellt sich für jede Temperatur ein Gleichgewicht zwischen Gel und Sol ein, daß sich mit sinkender Temperatur zugunsten des Gels, mit steigender Temperatur zugunsten des Sols verschiebt. Der Umwandlung in der Richtung Sol ⟶ Gel entspricht stets Abnahme der Leitfähigkeit und Zunahme der inneren Reibung, dem umgekehrten Prozeß Zunahme der Leitfähigkeit und Abnahme der inneren Reibung. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gel ⟷ Sol-Gleichgewicht einstellt, ist gering; die Leitfähigkeit und die innere Reibung änderte sich noch stundenlang nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts[1]).

Neben dem Ausflocken geht das Auskristallisieren der Palmitate her. Für die Bedingungen des Kristallisierens wurde das von Krafft formulierte Kristallisationsgesetz der Seifen bestätigt gefunden, welches besagt, daß die Kristallisationstemperatur der Seifenlösungen stets unter-

[1]) Diese Beobachtungen stimmen gut mit denjenigen überein, die Paul von Schröder beim Studium der Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine machte. Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 75.

halb des Schmelzpunktes der betreffenden freien Fettsäure liegt[1]). Und zwar lagen die Kristallisationstemperaturen um so tiefer unterhalb von 62° (dem Schmelzpunkt der freien Palmitinsäure), je geringer die Konzentration der Lösung war.

In der Literatur sind die Begriffe „Ausflocken" und „Auskristallisieren" nicht immer klar unterschieden. Am deutlichsten ist der Unterschied bei den Kaliumpalmitatlösungen zu erkennen, weil dort die Kristallisationstemperatur erheblich höher liegt als die Ausflockungstemperatur. So schieden sich in der 0,1 normalen Kaliumpalmitatlösung beim Herabsteigen von höherer zu tieferer Temperatur bereits zwischen 55 und 50° mikroskopisch kleine tafelförmige Kristalle ab, während die Sol → Gel-Umwandlung erst bei Zimmertemperatur eintrat. Andererseits hatte sich z. B. die 0,5 normale Kaliumpalmitatgelatine beim Erwärmen auf 40° völlig gelöst, während ein kristallinischer Bodensatz zurückblieb, der erst allmählich mit steigender Temperatur verschwand. In der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung wurde das Auskristallisieren dadurch verdeckt, daß das Ausflocken der Lösung bereits bei 55° eintrat. In der 0,01 normalen Natriumpalmitatlösung dagegen schieden sich zunächst zwischen 50 und 45° kristallinische Plättchen aus, die sich in der Flüssigkeit auf und ab bewegten; erst unterhalb 45° begann die Lösung auszuflocken. Während dem Ausflocken eine Abnahme der Leitfähigkeit entspricht, wird durch das Kristallisieren die Leitfähigkeit erhöht, da saures Palmitat auskristallisiert und die Lösung dadurch reicher an freiem Alkali wird. Hierdurch ist, abgesehen von der mikroskopischen Beobachtung, eine Möglichkeit gegeben, die Art der Ausscheidung zu erkennen.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen und der Untersuchung der Ausflockungsprodukte stehen mit den Resultaten von Mc. Bain und Taylor in Einklang. Für die Annahme dieser Forscher, daß das saure Palmitat das eigentliche Kolloid ist, würde auch die hohe Zahl der Atome im Molekül dieses Salzes sprechen. Andererseits ist es keineswegs ausgeschlossen, daß auch die neutralen Palmitate etwa durch Zusammentreten zu Doppelmolekülen kolloidalen Charakter annehmen können. W. Biltz[2]) weist in seinen Arbeiten über den osmotischen Druck der Kolloide darauf hin, daß sich die Begriffe Kolloid und Elektrolyt nicht zu widersprechen brauchen, daß vielmehr „die-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **28**, 2571; vgl. auch F. Goldschmidt, Seifenfabrikant 1902, 1247, und Ulzer-Klimont, Chemie der Fette, 147.

[2]) W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 393 (1911).

selben Stoffe, die elektrolytisch dissoziiert als Ionen den Gesetzen der verdünnten Lösungen folgen, unter Umständen mit wachsender Assoziation kolloidale Systeme bilden".

Die innere Reibung der 0,1 normalen Palmitatlösungen war nur wenig größer als die des Wassers. Mit wachsender Konzentration steigt sowohl die Viskosität, als auch deren Temperaturkoeffizient erheblich, wie die Versuche mit einer 0,5 normalen Kaliumpalmitatlösung zeigten. Die innere Reibung der Natriumpalmitatlösungen ist etwas größer als die der Kaliumpalmitatlösungen gleicher Normalität.

Versuche darüber, welchen Einfluß Elektrolyten auf das Ausflocken der Palmitate haben, zeigten, daß der Zusatz einer äquimolekularen Menge NaCl zu einer 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung das Ausflocken beschleunigt. Dagegen hatte der Zusatz von 0,1 g-mol. KCl zu einer 0,1 normalen Kaliumpalmitatlösung keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Gelatinierung. Diese für die Technik sehr wichtige Einwirkung der „Koagulatoren" auf das Aussalzen der Seifen aufzuklären, ist in den letzten Jahren wiederholt versucht worden[1]), jedoch weist Ubbelode[2]) wohl mit Recht darauf hin, daß die Gesetzmäßigkeiten der Koagulatoreinwirkung auf die technischen Seifen, die ja Gemenge der verschiedenen fettsauren Salze sind, nicht festgestellt werden können, bevor man ihre Wirkung auf die einzelnen fettsauren Salze kennt. Es ist zu hoffen, daß durch die von Ubbelode angekündigten Untersuchungen das Problem der Seifenlösungen auch in dieser Hinsicht geklärt werden wird[3]).

---

[1]) Die Kernseifen von Fr. Merklen, übersetzt von Dr. F. Goldschmidt (W. Knapp, Halle 1907); sowie Beiträge zur Technologie der Seife von J. Leimdörfer (Th. Steinkopff, Dresden 1911).

[2]) Ubbelode, Ueber Seifenfabrikation, Revue über die Fett- und Harz-Industrie, 17. Jahrgang (1910).

[3]) Die Mol.-Gewichte der Palmitatlösungen lassen sich (wie bereits von Mc. Bain und Taylor festgestellt wurde) nach der Siedepunktmethode nicht bestimmen, da die Lösungen stets Luftblasen enthalten, welche nie völlig entfernt werden können. Der Dissoziationsgrad der Palmitatlösungen läßt sich nach den üblichen Methoden infolge der verwickelten molekularen Verhältnisse der Lösungen nicht bestimmen. In den Lösungen sind nämlich vorhanden: Palmitationen, Natriumionen, undissoziiertes Natriumpalmitat, saures Natriumpalmitat, Hydroxylionen (wegen der Hydrolyse) usw. Nicht einmal für freie Palmitinsäure läßt sich der Dissoziationsgrad bestimmen, weil diese im Wasser unlöslich ist. Aus den gleichen Gründen verbietet sich eine Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Leitfähigkeit von 0,1 und 0,01 normaler Natriumpalmitat- und Kaliumpalmitatlösungen zwischen 85 und 25 ° gemessen; die Leitfähigkeit war oberhalb der Ausflockungstemperatur hoch (etwa halb so hoch wie bei Natriumazetat) [1]) und nahm mit steigender Temperatur geradlinig zu.

2. Der Vorgang des Ausflockens besteht in einer reversiblen Sol ⟷ Gel-Umwandlung. Das Sol ⟷ Gel-Gleichgewicht stellt sich sehr langsam ein.

3. Die Temperatur, bei der die Sol ⟷ Gel-Umwandlung vor sich geht, ist abhängig von der Konzentration der Lösung und vom Kation des gelösten Palmitats. Sie liegt für die Kaliumpalmitatlösungen etwa 30 ° tiefer als für die Natriumpalmitatlösungen gleicher Normalität. Die Umwandlungstemperatur wurde ferner verschieden gefunden, je nachdem ich von der Lösung oder von dem erstarrten Gel ausging. In letzterem Falle lag sie höher; den Grund dieses Unterschiedes dürften Verzögerungserscheinungen bei der Gel ⟷ Sol-Umwandlung bilden.

4. Die ausflockende Seife ist ein Gemisch von saurem und neutralem Palmitat, dessen Zusammensetzung von der Konzentration der Lösung abhängt.

5. Neben dem Ausflocken geht das Kristallisieren der Palmitatlösungen her, das stets unterhalb von 62 ° (dem Schmelzpunkt der freien Palmitinsäure) erfolgt.

6. Das Ausflocken der 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung wird durch Zusatz einer äquimolekularen Menge Natriumchlorid beschleunigt, während sich das Ausflocken der 0,1 normalen Kaliumpalmitatlösung durch entsprechenden KCl-Zusatz nicht merklich änderte.

7. Das spezifische Gewicht der Palmitatlösungen weicht von dem des Wassers nur wenig ab.

8. Die Viskosität der 0,1 normalen Palmitatlösungen ist nur wenig größer als die des Wassers. Mit zunehmender Konzentration der Lösungen wächst dagegen sowohl die innere Reibung, als auch deren Temperatur-Koeffizient erheblich.

[1]) Die molare Leitfähigkeit einer 0,1 normalen Natriumpalmitatlösung betrug bei 90 ° 77,9, diejenige einer Natriumazetatlösung von gleicher Konzentration 195,0.

Zusammenstellung wichtiger Arbeiten über Seifenlösungen.

1. Mc. Bain und Taylor, Zur Kenntnis der Konstitution von Seifenlösungen (Natriumpalmitatlösungen), Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 179 (1911).

2. R. Ch. Browdon, Studien über die Konstitution der Seifen in Lösung (Natriumstearatlösung), Journ. Lond. Chem. Soc. **99**, 191—195.

3. Chevreul, Recherches sur les Corps gras d'origine animale (Paris 1823).

4. Cornish, Dichtigkeitsmessungen der Seifenlösungen, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 210 (1911).

5. Donnan, Ueber die Natur der Seifenemulsionen, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 42 (1899).

6. Donnan und White, Das System Palmitinsäure — palmitinsaures Natrium, Journ. Lond. Chem. Soc. **99**, 1668—1679.

7. F. Goldschmidt, Das Kristallisationsgesetz der Seifen, Seifenfabr. 1902, 1247.

8. G. Hauser, Ueber die Bedeutung und den praktischen Wert der neueren wissenschaftlichen Arbeiten über Seifen und Seifenlösungen, Zentralbl. [II], **2**, 1505 (1909).

9. Krafft, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **27**, 1747, 1755 (1894); **28**, 2566, 2573 (1895); **29**, 1328, 1334 (1896); **32**, 1584, 1594 (1899).

10. Kahlenberg und Schreiner, Die wässerigen Lösungen der Seifen, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 559 (1899).

11. J. Leimdörfer, Begriffsbestimmung der technischen Seifen und deren Begründung, Seifensieder-Ztg. (Ausgburg 1906).

12. J. Leimdörfer, Beiträge zur Technologie der Seife auf kolloidchemischer Grundlage (Th. Steinkopff, Dresden 1911).

13. Meyer, Schaeffer und Terroine, Physikalisch-chemische Untersuchungen über Seifen als Kolloide, Compt. rend. des l'Académie des Sciences **146**, 484; Referat Zentralbl. [I] **2**, 1358 (1908).

14. Fr. Merklen, Die Kernseifen, ihre Zusammensetzung und Fabrikation vom Standpunkte der physikalischen Chemie (Wilhelm Knapp, Halle 1907).

15. Smits, Ueber Seifenlösungen, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 608 (1903).

16. Ubbelode, Ueber Seifenfabrikation, Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie, 17. Jahrg. (1910).

Ich, Paul Schiff, preußischer Staatsangehöriger, konfessionslos, wurde am 6. Januar 1887 zu Aachen geboren. Ich besuchte das Königliche Gymnasium in Wiesbaden, sowie das Städtische Gymnasium in Köln, das ich mit Prima-Reife verließ. Nach zweijähriger Tätigkeit in einem kaufmännischen Geschäft bereitete ich mich privatim auf die Reifeprüfung vor, die ich am 4. September 1906 in Celle bestand. Ich studierte Chemie auf den Universitäten Freiburg, Greifswald und Berlin. Mein Verbandsexamen bestand ich an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin. Meine Dissertation wurde im Februar 1911 im elektrochemischen Laboratorium der Berliner Technischen Hochschule begonnen und im Sommer-Semester 1912 beendet. Die Promotionsprüfung bestand ich am 28. Mai 1914.

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N.